

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-207116

(43)Date of publication of application : 07.08.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087  
G03G 15/08

(21)Application number : 09-145630

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1997

(72)Inventor : TANAKA HIROYUKI  
MATSUOKA HIROTAKA  
RI TEIGEN  
SUZUKI ISAMU

(30)Priority

Priority number : 08167143  
08309547

Priority date : 27.06.1996  
20.11.1996

Priority country : JP

JP

(54) TONER FOR ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER, ITS MANUFACTURE,  
ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance oilless fixability without need to supply a fixing system with an oil, filming performance, and toner powder characteristics using a wax, and moreover, to exhibit high transferability necessary for color images together with the above-mentioned various characteristics to high grade.

SOLUTION: The toner to be used for the electrostatic latent image developer composed of a binder resin and a colorant, and the toner contains the wax in an amount of 0.1-40 weight % and the wax disclosed on the surfaces of the toner trains in an amount of 1-10 weight %, and the wax dispersed in the toner having a number average dispersed particle diameter of 0.1-2 μm. This toner is obtained by dissolving or dispersing each material of the resin and the colorant and the wax in an organic solvent to form an oil phase mixture and granulating it and subjecting the obtained granules to suspension polymerization. It is preferred to finely pulverize the wax in advance, especially, into the forms of thin flakes.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3225889

[Date of registration]

31.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207116

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	FI
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08 3 6 5
9/087		15/08 5 0 7 L
15/08	5 0 7	9/08 3 8 1
		3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願平9-145630	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月3日	(72) 発明者	田中 浩之 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-167143	(72) 発明者	松岡 弘高 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 6月27日	(72) 発明者	幸 延原 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外4名)
(31) 優先権主張番号	特願平8-309547		
(32) 優先日	平8(1996) 11月20日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像剤用トナー、その製造方法、静電潜像現像剤及び画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 定着システムにオイルを供給する必要がなく、オイルレス定着性とワックスを用いたトナーの粉体特性、フィルミング性、さらにはカラー画像で必要となる高転写性を高い次元で両立させる。

【解決手段】 結着樹脂と着色剤とからなる静電潜像現像剤用トナーにおいて、トナーがワックスを0.1～40重量%含有し、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、且つ、ワックスの数平均分散径が0.1～2 μmであることを特徴する。このトナーは、樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程及び、油相成分を水性溶媒中で造粒する工程若しくは油相成分を水性溶媒中で造粒する工程と該造粒工程により形成された粒子を懸濁重合する工程とを含み、ワックスは予め微細化されることが好ましく、特にワックス形状が薄片状であることが好ましい。

(2)

特開平10-207116

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂と着色剤とからなる静電潜像現像剤用トナーにおいて、

該トナーがワックスを0.1～40重量%含有し、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、且つ、該ワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴する静電潜像現像剤用トナー。

【請求項2】 前記ワックスの形状が薄片状であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項3】 前記ワックスが、ワックス粒子の全個数に対して、ワックスの分散単位の粒子の厚さが0.5 $\mu$ m以下であり、且つ、縦方向の最大長が厚さの2倍以上であり、横方向の最大長が厚さの1.5倍以上である薄片状のワックス粒子の割合が75%以上であることを特徴とする請求項2記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項4】 前記ワックスが、ワックス粒子の全個数に対して、ワックスの分散単位の縦方向の最大長が5 $\mu$ m以上のものが10%以下であり、薄片状のワックス粒子の長さの平均が1 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項2記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項5】 前記ワックスの融点が、110℃以下であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項6】 前記ワックスの融解の潜熱が、230mJ/mg以下であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項7】 前記ワックスが、石油ワックス又は合成ワックスであることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項8】 前記トナー粒子の形状係数MLS2の値が100～140の範囲であることを特徴とする請求項1記載の静電潜像現像剤用トナー。

【請求項9】 キャリアとトナーとからなる二成分現像剤であって、

該トナーが、ワックスを0.1～40重量%含有し、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、且つ、該ワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴する静電潜像現像剤。

【請求項10】 前記ワックスの融点が、110℃以下であることを特徴とする請求項9記載の静電潜像現像剤。

【請求項11】 前記ワックスの形状が薄片状であることを特徴とする請求項9記載の静電潜像現像剤。

【請求項12】 少なくとも樹脂、着色剤、ワックスを含有する静電潜像現像剤用トナーの製造方法であって、樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒する工程とを含み、

該造粒工程により形成されたトナー中に含まれるワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴す

2

る静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項13】 少なくとも樹脂、着色剤、ワックスを含有する静電潜像現像剤用トナーの製造方法であって、樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒する工程と、該造粒工程により形成された粒子を懸濁重合する工程とを含み、該懸濁重合により作製されたトナー中に含まれるワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴する静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項14】 前記ワックスが、有機溶剤中でワックスを微細化することにより作製されたものであることを特徴とする請求項12記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項15】 前記油相成分を形成する工程の前に、ワックスを有機溶剤中に溶解あるいは分散する工程と、該有機溶剤を冷却してワックスを析出させ微細ワックス粒子を得る工程とを含む、ことを特徴とする請求項12記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項16】 前記油相成分を形成する工程の前に、ワックスを気相中に蒸発させる工程と、該ワックスを凝固させ微細ワックス粒子を得る工程とを含む、ことを特徴とする請求項12記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項17】 前記水性溶媒に、無機分散安定剤及び／又は親水性コロイドを有する有機分散安定剤を添加することを特徴とする請求項12又は13記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項18】 前記形成されたトナーに、酸を添加してトナー上に残留する分散安定剤を水溶化させ、トナー表面から除去する酸洗浄工程を有することを特徴とする請求項12記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項19】 前記形成されたトナーに、アルカリを添加してトナー上に残留するワックスを除去するアルカリ洗浄工程を有することを特徴とする請求項12記載の静電潜像現像剤用トナーの製造方法。

【請求項20】 像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤を用いて現像する工程及び形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、

該現像剤として、結着樹脂と着色剤とワックスとを含むトナーであって、該トナーがワックスを0.1～40重量%含有し、且つ、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、該ワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであるトナーを含有する静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電写真プロセス等に於て用いる静電潜像現像剤用トナーとその製造方法

(3)

特開平10-207116

3

及びそのトナーを用いる二成分静電潜像現像剤並びにその現像剤を用いる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報（米国特許第3,666,363号明細書）等に記載されているように、多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用した感光体層に種々の手段を用い電気的な潜像を形成する露光工程、トナーを用いて現像する工程、トナーを紙等の記録材に転写する工程、該トナー画像を加熱、圧力、熱圧あるいは溶剤蒸気などにより記録材に定着する工程、感光体層に残存したトナーを除去する工程といった基本工程から成り立っている。

【0003】最近、電子写真法を用いた複写機あるいはプリンターを、安価にかつ小型にしたいといった要求が高まりつつあり、このような複写機あるいはプリンターを設計する上で、いかに低消費電力でトナーを定着させるかと同様に、定着方式を簡素化することが重要である。

【0004】トナーを紙に溶融定着させる手段としては、現在熱ロールによる定着法が最も一般的に用いられている。モノクロの複写機あるいはプリンターの機械では、熱ロールにオイル供給の必要のないシステムが一般的であるが、カラートナーにおいては、今だ熱ロールへのオフセットを防止する目的で、ロールへオイルを供給する手段が必須であり、これらが小型で安価なシステムを設計する上での阻害因子となっている。この理由は、カラートナーの中でとりわけ、シアン、イエロー、マゼンタトナーを用い、鮮明なカラーの多色像を得る必要があるフルカラーのシステムでは、それぞれのトナー層を十分に熱溶融させる必要があり、このため熱ロールの定着温度を、通常、紙に定着させる温度以上に充分に上昇させなければならないからである。

【0005】さらにまた、電子写真の分野に使用される静電現像用トナーとしては、近年、定着時にシャープにメルトし、画像表面が平滑になる樹脂、即ち、低分子量でかつ分子量分布の狭い樹脂が都合良く、低分子量化しても充分な可とう性を有するポリエステルがよく用いられる。しかしながら、こうした内部凝集力が小さい、カラートナー用のポリエステル樹脂は、溶融時にロールから剥離しづらく、ポリエステル樹脂を用いたカラートナーで、オイル塗布の必要無い定着方式は困難であった。

【0006】こうした課題に対し、例えば、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭56-87051号公報、特開昭63-188158号公報、のように、離型剤を添加したトナーを用い、ロールからの剥離をしやすくするといったアプローチがあり広く検討されている。しかしながら離型剤を内添したトナーは、ロール剥離性の点で、有る程度

4

の成功を収めているが、必ずしもすべてのトナー特性で満足いくものでは無かった。この理由の一つとして、トナー内部に含有する離型剤量とトナー表面に存在する離型剤量が、最適な状態に制御し難いことが挙げられ、具体的には、ロール離型性を満足させるためには、トナーへの離型剤添加量は1~10重量%が望ましく、添加量が多いほどより離型の効果は高まるが、一般的なトナーの製造法である混練粉砕法のトナーは、トナーの粉体流動性や熱的凝集性が、わずか1~3重量%の添加量で悪化してしまうという問題があった。これは、離型剤として一般的に使用するワックスが、粉砕の破断面であるトナー表面に顔料と共に高濃度で露出してしまいうからである。又、生産工程である粉砕装置あるいは分級装置中での粒子相互の衝突や装置壁面との摩擦熱により表面ワックスは一部溶融して広がり、さらにトナー表面を覆ってしまう。特開平02-87159号公報にはワックスを含む混練粉砕型のトナーに機械的な衝撃力を加え球形化したトナーの表面ワックス量をESCAで定量化した結果、10~40重量%程度あるとしている。通常、1~10重量%のワックスを添加した混練粉砕型トナーの表面のワックスの存在割合は、30~50重量%程度であり、これらが使用時にブロッキング現象をおこしたり、さらには感光体表面やキャリア表面を汚染したりして、現像特性の変動が引き起こされてしまうといった課題があった。また、感光体や中間転写体との付着力が増大してしまい、トナーの転写効率が低いといった課題もあり、多量転写を必要とするカラー画像作成時には、画像乱れが発生するといった課題もあった。

【0007】こうしたワックスを添加したトナーの欠点を克服するべく、新規なトナー作製方法が提案されている。一つに、特開昭60-222868号公報、特開昭61-114247号公報、特開昭59-162562号公報に示される様なカプセル型構造を有するトナーである。こうしたカプセル型構造トナーは表面に露出するワックス等の低分子量成分の存在割合を0~1重量%程度まで低減させることが可能であり、前述したブロッキング性、フィルミング性、さらには現像性に関係する課題は比較的少ない。しかしながらこうした表面ワックスが完全に無いトナーは、ロール離型性が必ずしも十分に得られないことがしばしばある。ロールへのオフセットを防止するには、熱ロール定着ニップで溶融したトナーとロール表面との間に溶融ワックス等による剥離層（Weak Boundary Layer）を瞬時に形成し、トナー樹脂との直接接触を極めて短時間に防止しなくてはならないが、ワックスが完全に内包されると、結着樹脂内部で溶融ワックスが、界面まで拡散するための遅延が発生し、Weak Boundary Layerを十分に形成でき無い。さらにまた表面に堅いシェルを有するこうしたカプセル型トナーでカラー画像を作製すると、トナー像を完全に溶融させるには、一般に、さらに

(4)

特開平10-207116

5

6

高い温度が必要となり、高速度でカラートナーを定着させるプロセス等においては、ロールからの剥離性はますます困難なものであった。

【0008】その他のトナー作製方法として、水という極性の大きな分散媒中で単量体組成物あるいはトナー組成物の油滴を形成をせしめることにより、油滴中に含まれる極性基を有する成分を水相との界面である表層部に存在し易くさせ、非極性の成分を表層部に存在しにくくするといった、いわゆる疑似カプセル構造をとらせる方法がある。代表例に、特公昭36-10231号公報記載の懸濁重合法トナーがある。湿式製法によるトナーは、こうした製法上の特徴を活かし、トナー表面に存在するワックス量と内部のワックス量を、耐ブロッキング性とオイルレス定着性を比較的に両立できる範囲で制御することが可能である。しかしながら、前述した懸濁重合法トナーは、重合が進行してゆくにつれて、非極性ワックス成分と極性単量体を主成分とする重合体との相分離が促進され、前述した疑似カプセル構造をとるものであるが、こうした重合過程での相分離は、単量体の組成や重合時の条件で変動しやすく、安定した構造制御を工業的に行うには困難であった。特開平05-88409号公報には粒径の0.15倍の深さまでの表面には、ワックスが存在出来ないとの記載があり、前述したカプセル型トナーと同じ課題を有することになる。さらにまた、トナーとなるべき樹脂の重合性単量体組成は、スチレンおよびその誘導体、 $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類を代表例とする、溶液重合が可能な重合性単量体に限定してしまい、前述したように、カラートナーにおいて必要とされるポリエステルをトナー用樹脂としては使用しにくいといった課題もあった。

【0009】トナー用の樹脂材料の選択に制限を有するという課題は、もちろん前述した湿練粉碎法でもある。即ち、トナー用の樹脂としては十分に脆く、通常の微粉砕装置で微粉砕しえるものでなくてはならず、樹脂を脆くする必要が有るため、粉碎の工程で樹脂が過粉碎されてしまい粒度分布が広くなったり、粗大な粒子が混入してしまうといった課題である。

【0010】以上より、トナー用樹脂として広い選択が可能であり、かつ前述した、オイルレス定着性と耐ブロッキング性の両立化、及び現像・転写の安定性等を満たす、新しいトナー構造とこれを達成するための新規製法が求められている。特開平5-127422号公報にはトナー成分を溶解した油相液を水溶性樹脂を含む水相中で粒子化する方法、特開平7-152202号公報には、ポリエステルを溶解させた後、無機分散剤を含む水相中で粒子化する方法等が提案されている。また特開平7-168395号公報あるいは特開平7-271099号公報には、使用する無機分散剤として、粒径が0.7~5 $\mu$ mのリン酸三カルシウム及びヒドロキシapatiteが提案されている。しかしながらこれらの提案に

は、トナー組成としてワックスのごとき離型剤を添加し、表面と内部のワックス量のある範囲で制御し、耐ブロッキング性とオイルレス定着性を高いレベルで両立させるといった記載は無い。また、実際に、特開平7-168395号公報あるいは特開平7-271099号公報記載の方法を用い、ワックスを添加しトナー化を行うと、実際にポリエステルの粒子は作製できるものの、粒度分布がはなはだ広くなり、トナーとしてふさわしくない1~2 $\mu$ m以下の極微粉のトナー量が増加して、機械的な分級操作を行っても取り除くのは困難であることがわかった。また、カラートナーとして用いる着色剤の中にもトナーの極微粉量を増加させるものが存在し、問題である。

【0011】さらにまた、近年の複写機あるいはプリンターに求められる重要な機能の一つに、カラーの画像を紙以外の記録材にも鮮明な画像を出力したいといった要求があり、なかでも透明なフィルム上に定着画像を形成し、OHPを使用した説明用のトランスベアレンシー（透明原稿）を作成するといった要求は、カラーの分野では重要である。しかしながらワックスを添加した粉碎法や重合法のカラートナーの中には、ワックスが十分に分散されないことに起因する色彩的に不十分で、特にOHPの画像において、はなはだ不十分な透明画像しか得られないものがあつた。とりわけ低分子量のポリエステルを結着樹脂に用い、離型剤として低分子量のワックスを用いた場合は、粉碎法トナーは、溶融混練時に充分なシエアがかからないため上述した問題が顕著になる。オイルレス定着性と高転写性を両立するトナーの製造に関する問題、即ち、離型剤としてのワックスをトナー樹脂、なかでも好適に用いられるポリエステル樹脂に、均一に分散させることに限しては、未だ好適な解決手段が得られていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする第一の課題は、上記した問題点あるいは不都合点をもたらすことなく、小型で安価な複写機あるいはプリンターを設計するに利点となる、定着システムにオイルを供給する必要がない新規なトナー及びそれを含有する現像剤並びに該トナーの簡易な製造方法を提供することにある。本発明が解決しようとする第二の課題は、オイルレス定着性とワックスを用いたトナーの粉体特性、フィルミング性、さらにはカラー画像で必要となる高転写性を高い次元で両立させる新規なトナー、現像剤及びトナーの製造方法を提供することにある。また、本発明が解決しようとする第三の課題は、カラーの画像品位が高く、OHP透過画像の良好な新規なトナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】これらの課題に対して我々は鋭意検討した結果、以下のトナー及びトナー製造方



(5)

特開平10-207116

7

8

法を用いると、上記した問題点あるいは不都合点をもたらすことなく課題を解決することを見だし発明の完成にいたった。

【0014】すなわち、本発明の静電潜像現像剤用トナーは、結着樹脂と着色剤とからなる静電潜像現像剤用トナーにおいて、トナーがワックスを0.1～40重量%含有し、且つ、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、該ワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであり、好ましくは該ワックス粒子が薄片状の形状を有することを特徴する。

【0015】また、本発明の静電潜像現像剤は、キャリアとトナーとからなる二成分現像剤であって、該トナーが、ワックスを0.1～40重量%含有し、且つ、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、該ワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴する。

【0016】さらに、本発明の静電潜像現像剤用トナーの製造方法は、少なくとも樹脂、着色剤、ワックスを含有する静電潜像現像剤用トナーの製造方法であって、樹脂、着色剤、ワックスの各原料を有機溶剤中に溶解あるいは分散して油相成分を形成する工程と、該油相成分を水性溶媒中で造粒する工程とを含み、該造粒工程により形成されたトナー中に含まれるワックスの数平均分散径が0.1～2 $\mu$ mであることを特徴する。また、トナーの作製は懸濁重合方法を適用して行うこともできる。

【0017】本発明のトナーは、低融点のワックスを、好ましい範囲でトナーの内部と表面に有する為、定着ロールからの剥離が良好で、かつ耐熱ブロッキング性が良好なトナー性能を有す。このため、定着システムにオイルを供給する必要がない小型で安価なカラー複写機、プリンターを設計することができる。また、本発明のトナーの製造方法によれば、従来の混練粉砕法では使用が困難であった低融点のワックスを好適に使用することができ、さらに、優れた特性を有しながら、従来の重合方法では結着樹脂として使用が困難であったポリエステル樹脂中に分散することができ、かつトナーの形状を制御することが可能であるため、粉体特性が良好で、転写効率の高いトナーが設計可能となる。本発明のトナー製造方法は、微粒子化したワックスを使用するため、トナー内のワックスの分散単位を微分散化でき、このためカラーの画像品位が高く、取り分けOHP透過画像の良好なトナーを提供できる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。

【0019】初めに本発明の静電潜像現像剤用トナー（以下、適宜、単にトナーと称する）の製造方法と、得られたトナーの構造を説明する。本発明のトナー構造は、水性溶媒からなる水相中でトナー組成物の油滴を生成せしめるために、トナー組成物に含まれる極性基を有する成分とワックスのごとき非極性の成分が、親水-疎

水の親和力差により、トナー内部と表面ワックスに構造化する効果に基づく。これにより本発明のトナーは、トナーに含有するワックス量が0.1重量%～40重量%の範囲にあり、トナー表面に露出するワックスの割合が1重量%～10重量%の範囲に制御されることが分かった。

【0020】トナー粒子に対するワックス添加量は、微粒子化されたワックスの平均分散径にも依存するが、通常0.1重量%～40重量%が使用できるが、1重量%～15重量%の範囲がより好ましい。0.1重量%を下回ると、所望するロール剥離性が得られず、40重量%を超えると、トナーの耐ブロッキング性が低下したり、定着後の画像の透過性が低下してしまうからである。また、トナー表面のワックス量が1重量%未満になると耐オフセット性が十分に得られなくなり、10重量%を超えると、現像性や転写性が低下したり、感光体や帯電付与部材へのフィルミングが顕著になるため、いずれも好ましくない。

【0021】本発明に於て、トナー表面に露出するワックスの存在割合は、ESCAによる表面の元素分析により測定することができる。ESCAによる表面の元素分析とは、トナー表面の元素を測定し表面の元素組成比を求め、次いでトナー中に含有される各化合物の分子式を求め、ESCAにより測定された表面の元素組成比から表面に存在する各化合物の含有量を算出方法である。本発明において使用したESCAの分析についての測定条件を下記に記す。

【0022】測定装置：X線光電子分光装置Escalab-220i, VG社製

測定条件：X線源 Mg(300W)、Pass energy=30eV、sampling=0.1eV step、dwell time=100ms

定量計算の手法を記す。まずトナーの炭素=C1sスペクトルを、最小自乗法によるカーブフィッティングを用いて各成分に分離した。フィッティングに用いた成分には、トナーを構成する各材料を単独に測定して得られたC1sスペクトルを用いた。この時フィッティングの処理は、独自に開発したプログラムを用いた。以上によって求めた元素比(Atomie Concentration)から表面に存在する各化合物の量を算出した。算出方法は、上記のAtomie Concentrationを用い、各構成化合物の構成比を求めた。すなわち、構成化合物の元素比を別に求め、次いでトナー表面に存在する元素比から構成化合物の存在個数比を求めた後、各化合物の分子量を個数比に掛けることで重量比を算出した。以上で表面に存在するワックスの存在割合を定量した。なお本発明に於ける表面とは、最表面から0.1 $\mu$ mの深さまでと定義した。前述したESCAによる表面の存在割合は、エッチング等の手法により、およそ数nmから0.5 $\mu$ m程度の深さまで測定できる。

(6)

特開平10-207116

9

【0023】通常の混練粉砕型トナーの表面ワックスの存在割合は、無論、含有されるワックスの絶対量によっても多少変化するがおおむね10重量%から50重量%の範囲である。

【0024】本発明のトナーに用いるワックスとしては、融点が110℃以下または融解の潜熱が230mJ/mg以下の低融点のワックスが、より離型剤として効果的に定着ローラーとトナー界面との間で働き、これにより定着ローラーにオイルの如き離型材を塗布することなく高温オフセットを防止することが可能であることが分かった。

【0025】融点が110℃以上または融解の潜熱が230mJ/mg以上であると離型性の効果が十分でない。また融点が30℃以下であると、トナーの耐ブロッキング性及び保存性が十分でなくなる場合があり、好ましくない。尚、本発明におけるワックスの融点は、示差走査熱量計(DSC)による最大吸熱ピークとした。

【0026】本発明において使用できる離型剤として機能するワックス成分としては、以下の材料が使用できる。即ち、具体例としては、ロウ類及びワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラタム等の石油ワックス等が挙げられる。またこれら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロブシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックス等が挙げられる。さらに、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド及び、低分子量の結晶性高分子樹脂である、ポリn-ステアリルメタクリレート、ポリn-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレート、ポリn-ヘキサステアリルメタクリレート等の共重合体(例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子等も用いることができる。これらのうち、より好ましいのはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックスあるいは合成ワックスである。

【0027】記録材(被記録体)にトランスベアレンシーフィルムを用いた際に、定着後の画像の透過性が若干低下するといった課題に対しては、トナー中に含有されるワックスの分散単位に依存することが確認された。すなわちトナー内でのワックスの分散単位を透過性に影響が出にくい粒径となるように分散すればワックスの結晶化度の大きさにかかわらず透過性の問題がなくなる。具体的には、トナー中に分散されたワックスの平均粒径(ここでは、数平均粒径を指す)が、2μm~0.1μm、より好ましくは1μm~0.1μmの範囲にすれば良い。この為には、トナー作製時に用いるワックスが、

10

予め平均粒径が2μm以下、より好ましくは1μm以下に微細化されたワックスを用いることが必要である。トナー中に分散されたワックスの平均粒径が2μmを超えると、トランスベアレンシーフィルムを用いた際の、定着後の画像の透過性が落ちてしまう。また、ワックスの平均粒径が0.1μm未満であると離型性能が不十分となる。

【0028】ワックスの平均粒径は以下のようにして測定することができる。トナーをエポキシ等の結着樹脂で固化し、ミクロトームにて1000オングストローム程度の厚さにスライスし、透過光顕微鏡で観察することで相分離したワックスの粒を見ることができる。本発明では、粒の切片箇所による誤差を最小とするために、10点を測定し大きい5点の平均をもって平均粒径とした。

【0029】ワックスの微細化には、例えば、1995年3月高分子学会発行の反応工学研究界レポート-1「乳化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御 第三章」に記載の、乳化・分散機器等を用いた従来公知のいずれかの方法で微粒子化してもよい。またトナー作製時に用いる溶剤と相溶し、かつ室温ではワックスを溶解させない適当な溶剤を用い、上記溶剤にワックスを添加し加熱溶解させた後、室温まで徐々に冷却し、ワックスの微細粒子を析出させる方法(溶解析出法)や、ヘリウムなどの不活性ガス中でワックスを加熱蒸発させ気相中で粒子を作製した後、この粒子を冷却したフィルム等に付着回収した後、溶剤に分散させる方法(気相蒸発法)を適用することができる。さらに、これらの方法と前記乳化・分散機器等を用いた機械的粉砕法と組み合わせるとさらに効果的である。即ち、機械的粉砕法のみを用いて所望の微細な粒径を達成するには、高い剪断力を負荷することになるが、高剪断力によって温度が上昇すると低融点ワックスに好ましくない影響を与える虞がでてくるためである。

【0030】本発明においては、この微細なワックス粒子は薄片状の形状を有することが好ましい。ここで薄片状とはワックス粒子の厚さに対して縦方向の最大長が厚さの2倍以上、横方向の最大長が厚さの1.5倍以上であることを指す。本発明におけるワックス粒子の縦、横方向及び厚さ方向の決定の仕方について、図1のワックス粒子モデル図を用いて説明する。ワックス粒子の縦方向は粒子の最長の対角線方向とし、図1においてAのラインで示す。また、この最長対角線(A)に対して垂直方向から見た投影図の最大幅が最も短い方向を厚さ方向とし図1においてCのラインで示す。この縦方向及び厚さ方向に対する垂直方向を横方向として図1においてBのラインで示す。このように定義した場合の厚さに対して縦方向の最大長が厚さの2倍以上、横方向の最大長が厚さの1.5倍以上薄片状ワックス粒子が使用されるワックス粒子の全個数に対して75%以上の割合で存在することが好ましい。また、このような薄片状のワックス



(7)

特開平10-207116

11

粒子の場合、厚さが0.5  $\mu\text{m}$ 以下、さらには0.2  $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0031】このようにワックス粒子を薄片状とすることで、ワックスの融解が速やかになり、球状ワックス粒子と比較して、トナー内部に分布しているワックスもまた速やかに融解し得るとともに、相対的に縦方向が長い形状のためトナー表面近傍に存在するワックス量が増加し、ワックスのオフセット性を効率よく発現できる傾向にある。

【0032】このような薄片状のワックス粒子の場合も粒子は微細であることが好ましく、薄片状ワックス粒子の最大長が5  $\mu\text{m}$ 以上の個数が全体の10%以下であり、縦方向の最大長の数平均が1  $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。ワックス粒子の形状が大きくなるにつれて、光の散乱による光透過性の低下が起こり、OHPの光透過性の悪化やカラーの発色性が低下するなどの問題も生じ易くなる。

【0033】ワックス粒子は有機溶媒中に樹脂、着色剤とともに分散させることにより、油相成分を調整する前に溶媒中に分散させて用いる。ワックス分散液はワックスと溶媒とを混合した液に圧力を加えて高圧状態とした後、ノズルのような微小な隙間より噴出させ、高速で容器壁面等にたたきつける手段によりワックスを溶媒中に微分散させて調整することが望ましい。

【0034】このワックス分散液を調整する手段としては、図2に示すような所定の圧力以上において隙間が空き、混合液を噴出する装置や図3に示すような微細な開口部（ノズル）を有する装置等が挙げられる。図2のワックス微分散装置40においてはシリンダー42中にワックスと溶媒との混合液を注入し、シリンダー42中を図の矢印A方向へ加圧する。内部がBにかかる圧力を超えるとバルブ44との間に隙間が生じ、その隙間から噴出した混合液が壁面46に高速で衝突し、ワックスの微細化が行われる。このような装置としては、例えば、APV社のゴーリンホモジナイザー等が挙げられる。また、図3のワックス微分散装置48は細孔50を有する容器52を備えており、該容器52中にワックスと溶媒との混合液を注入した後、加圧する。微細な孔は圧力が低いときは液を通さないが、十分に加圧するとそこから混合液が噴出し、対向する壁面54に高速で衝突し、ワックスの微細化が行われる。

【0035】ここで圧力が高いほど破砕力は高くなるが、温度上昇が激しくなり、ワックスの凝集を起こす虞が生じるため、圧力は50～1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  が好ましく、さらに150～700  $\text{kg}/\text{cm}^2$  が好ましい。

【0036】ワックス分散液を調整する際にはワックスを溶媒中に加熱溶解または融解されていることが望ましい。また、必要に応じて上記の如き高圧噴出処理を繰り返し行ってもよく、また、予め公知のワックス分散方法

12

によりワックス粒子を粗分散させてもよい。

【0037】本発明に係わる静電潜像現像剤用トナーの結着樹脂としては、特に制限されるものではなくトナー用樹脂として一般に用いられる樹脂が使用できる。具体的には、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等であるが、定着時の溶融性と得られた画像の平滑性の観点から、より好ましいのはポリエステル樹脂である。

【0038】ポリエステル樹脂の重合単量体としては次のものを挙げることができる。アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチレングリコール、水添ビスフェノールA、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチレングリコール、キシリレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビス-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート、トリス-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)イソフタレート、2,2,4-トリメチロールペンタン-1,3-ジオールなどが挙げられる。また、ポリエステル樹脂の特性付与のため、前記アルコール成分にさらに、ヒドロキシカルボン酸成分を加えることができる。例えばp-オキシ安息香酸、バニリン酸、ジメチロールプロピオン酸、リンゴ酸、酒石酸、5-ヒドロキシイソフタル酸等である。

【0039】酸成分の具体例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロテレフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテ

(8)

特開平10-207116

13

ラカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメリット酸無水物と4, 4-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス(β-カルボキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイミドカルボン酸、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの三量体反応物とトリメリット酸無水物から得られるイソシアネート環含有ポリイミドカルボン酸などであり、これらの一種または二種以上が使用される。これらのなかで三価以上の多価カルボン酸、多価アルコールなどの架橋成分を用いると定着強度、耐オフセット性などの安定性の点で好ましい場合がある。

【0040】これらの原材料から得られるポリエステル樹脂は通常の方法で製造される。ガラス転移温度は40℃～80℃に設定するのが都合良く、さらに好ましくは50℃～70℃である。本発明の樹脂には上記ポリエステル樹脂を二種類以上組み合わせてもよいし、更に本発明の効果を損なわない限りにおいて、他の樹脂を組み合わせてもよい。他の樹脂としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルベン樹脂、クマリン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等がある。本発明においてはポリエステル樹脂を主成分として、その他の樹脂はトナー中に0～30重量部の量で添加するのが好ましい。

【0041】本発明において、前述の熱可塑性樹脂中に分散させる着色剤としては、公知の有機、もしくは、無機の顔料や染料、油溶性染料を使用することができる。例えばC. I. ピグメントレッド48:1、C. I. ピグメントレッド57:1、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー97、C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:3、ランプブラック(C. I. No. 77266)、ローズベンガル(C. I. No. 45432)、カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. No. 50415B)、金属錯塩染料、金属錯塩染料の誘導体これらの混合物等を挙げることができる。更にはシリカ、酸化アルミニウム、マグネタイトや各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、および酸化マグネシウムなどの種々の金属酸化物およびこれらの適宜の混合物などが挙げられる。

【0042】これらの着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、トナー粒径や現像量に依存するが、一般にトナー100重量部に対して1～100重量部程度の割合が適切である。

14

【0043】本発明においては、必要によりトナーに帯電制御剤を加えても良い。使用できる帯電制御剤としては、粉体トナーに於て使用されている、安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属塩、含金属ビスアゾ染料、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩からなる群より選ばれる化合物、さらにこれらの適宜組合たものが好ましく使用できる。

【0044】トナーに対するこれら帯電制御剤の添加量は、一般に0.1重量%～10重量%より好ましくは、0.5～8重量%の範囲である。0.1重量%を下回ると帯電制御効果が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー抵抗の過度の低下を引き起こし使いにくくなるからである。

【0045】さらに、上記帯電制御剤と共に、金属石鹸、無機または有機金属塩を併用することができる。そのような金属石鹸としては、トリストアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、バリウム、カルシウム、鉛及び亜鉛のステアリン酸塩、またはコバルト、マンガン、鉛及び亜鉛のリノレン酸塩、アルミニウム、カルシウム、コバルトのオクタン酸塩、カルシウムとコバルトのオレイン酸塩、バルミチン酸亜鉛、カルシウム、コバルト、マンガン、鉛及び亜鉛のナフテン酸塩、カルシウム、コバルト、マンガン鉛及び亜鉛のレジン酸塩等を用いることができる。また、無機及び有機金属塩としては、例えば金属塩中のカチオン性成分は、周期律表の第Ⅰa族、第Ⅱa族、および第Ⅲa族の金属からなる群より選ばれ、該酸のアニオン性の成分はハロゲン、カーボネート、アセテート、サルフェート、ボレート、ニトレート、およびホスフェートからなる群より選ばれる塩である。これら帯電制御あるいはクリーニング助剤は、一般に、トナーあたり0.1重量%～10重量%より好ましくは、0.1～5重量%の範囲である。0.1重量%を下回ると所望する効果が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー粉体流動性の低下等を引き起こし、いずれも好ましくない。

【0046】次に、本発明におけるトナーの製造方法を述べる。本発明において、ポリエステル樹脂に代表されるトナーの結着樹脂、着色剤及び必要に応じて用いるその他の添加剤は、樹脂が溶解可能な溶媒中に、溶解または分散され、油相が形成される。使用できる溶剤は、結着樹脂の構成成分にも依存するが、一般に、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロフォルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコール、エーテル、テトラヒドロフラン等のアルコールまたはエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン類が挙げられる。これらの溶媒は、

(9)

特開平10-207116

15

主にポリエステル樹脂を溶解させる必要が有るが、着色剤、その他の添加剤は溶解してもしなくてもよい。油相に用いるトナー成分と溶剤の重量比は、10/90から80/30が造粒のし易さあるいは最終的なトナー収率の点で好ましい。

【0047】つぎに、得られた油相は、水相（水溶性溶媒）中で所定の粒径になるように造粒される。水相の主要媒体は水である。必要に応じて以下の無機分散安定剤及び／又は親水性コロイドを形成する有機分散安定剤を添加してもよい。無機の分散安定剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、珪酸ケイソウ土、粘土などがある。これらの無機分散安定剤の粒子径は好ましくは0.1μm以下である。これらは、ボールミル、サンドミル、アトライター等の湿式分散器により所望の粒径まで粉砕した後使用するのが望ましい。これら無機分散安定剤の粒子径が2μmを越えると、造粒したトナーの粒度分布が広くなりトナーとして使用できなくなる。

【0048】これら無機分散安定剤と併用し得る有機分散安定剤としては、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えばアセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン等）、アルブミン、カゼイン等の蛋白質類、コロジオン、アラビアゴム、寒天、アルギン酸、セルロース誘導体（例えばカルボキシメチルセルロースのアルキルエステル、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、合成高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸塩、ポリメタクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩）等が挙げられる。これらの有機分散安定剤は、親水性コロイドを形成するものが好ましく、単独で用いてもまた二種類以上を混合して用いてもよい。分散安定剤は、水相の主要媒体に対して0.001重量部以上5重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【0049】水相にはさらに、分散安定補助剤を併用して用いてもよい。分散安定補助剤には各種界面活性剤が好適であり、界面活性剤としては、イオン性、非イオン性の界面活性剤類が挙げられる。具体的には、アニオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸等が使用できる。カチオン活性剤としては、第一級ないし第三級のアミン塩、第四級アンモニウム塩等が使用できる。非イオン活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エス

16

ル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等が使用できる。これらの分散安定補助剤は、単独で用いてもまた二種類以上を混合して用いてもよい。分散安定補助剤は、水相の主要媒体に対して0.001重量部以上5重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【0050】前記油相と水相の混合は、最終的なトナーの粒径や、製造装置によっても異なるが、通常重量比で、10/90～90/10の範囲であることが好ましい。

【0051】水相中での油相の造粒は、高速剪断下で行うのが好ましい。とくにトナーの粒径が5～9μmの範囲を所望する場合は、使用する分散機の選定に配慮し、高速剪断機構を備えたものを選択する必要がある。中でも各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の乳化機が好適に用いられる。

【0052】トナーを造粒する工程中で同時に、あるいは造粒工程後に溶剤を取り除く。溶剤の除去は、常温で行っても良く、あるいは減圧で行っても良い。常温で行う場合には、溶剤の沸点より低く、かつ樹脂のT<sub>g</sub>を考慮した温度をかける必要がある。樹脂のT<sub>g</sub>を大きく越えると望ましくないトナーの合一が起こることがある。通常40℃近傍で3～24時間攪拌するのが都合良い。減圧する際は20～150mmHgで行うのが都合よい。

【0053】得られたトナーは、溶剤除去後に、塩酸、硝酸、硫酸、酢酸等の、無機分散安定剤を水溶化する酸類で洗浄するのが好ましい。無機分散安定剤や前述した有機分散安定剤がトナー表面に残留した場合、残留付着物の持つ吸湿性の為に、トナーとしての帯電性の湿度依存性が悪化してしまうため、トナー表面に残存する無機及び有機の分散安定剤を除去する必要がある。この分散安定剤はできる限り除去し、トナーの帯電性や粉体流動性に対する影響を極力なくする必要がある。

【0054】上記酸で洗浄処理したトナーは、必要により水酸化ナトリウム等のアルカリ水で再度洗浄してもよい。これにより、酸性雰囲気下に置かれることで不溶化したトナー表面の一部のイオン性物質が、再度、可溶化除去され帯電性や粉体流動性に好都合となる。

【0055】さらにまた、こうした酸やアルカリ水での洗浄は、トナー表面に遊離し付着したワックスを洗浄除去する効果を有す。酸洗浄工程、アルカリ洗浄工程の双方を行うことにより、ワックス等の除去後に中和されるので、後の酸又はアルカリ剤除去効率の観点からも好ましい。酸洗浄工程及びアルカリ洗浄工程を実施する場合、いずれの工程が先であってもよい。これら、トナー形成後の洗浄工程は、洗浄時のpH、洗浄の回数、洗浄時の温度等の条件の制御の外、攪拌機や超音波分散装置等を用いると洗浄が効果的に実施されさらに都合良い。その後必要に応じて過、デカンテーション、遠心分離

(10)

特開平10-207116

17

18

等のごとき工程を実施し、乾燥後、本発明のトナー粒子を得る。

【0056】本発明のトナーには、流動性や、現像性の制御のために、公知の外添剤を加えてもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子及び必要により疎水化した微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛、等が使用できる。外添剤は添加前のトナーに対して、0.05重量部から5重量部の範囲が好ましい。

【0057】本発明のトナーの形状は、トナー製造条件の違い、特にトナー材料の処方及び造粒後のトナーから溶剤を蒸発させる工程条件等を制御することにより、球形から不定形状まで、あるいは表面に微小な凹凸、皺、穴、突起を持ったトナー形状も得ることが可能である。具体的には形状係数MLS2で、100～140の範囲で制御されていることが、得られた現像剤の特性の観点から好ましい。

【0058】ここで、MLS2とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S=800)を用い、倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェイスを介して、例えばニレコ社製画像解析装置(Luzex-II)に導入し解析を行い、下記式より算出して得られた値(形状係数値MLS2)として定義する。

【0059】
$$MLS2 = (\text{トナー粒子の絶対最大長})^2 / (\text{トナー粒子の投影面積}) \times \pi \times 1/4 \times 100$$
本発明のトナー粒子は、前述の如き製造方法にて作製することにより、MLS2で、100～140の範囲で制御可能であるが、通常の混練粉砕法で作製したトナーの形状は不定形であり、MLS2を測定すると、140～160程度である。なお、MLS2で100とは真球状であることを示す。

【0060】本発明の製造方法で得られたトナーは、公知の乾式静電荷用現像法に制限なく使用できる。例えば、カスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトニング法などの二成分現像法、導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法などの一成分現像法、さらには非磁性一成分現像法などが挙げられるが、前述した、球形のトナー形状に起因するトナー付着力の低さを効果的に用いたユニークなプロセスを設計することも可能である。即ち、複数のトナー像を現像転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合は、従来のモノクロトナーと比較して感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させるのは困難である。このためカラーの画像形成では、四色のトナーが均一に転写されにくく、さらに中間体転写を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定に出力することは困難であった。この転写効率の問題点とトナー形状の相関を検討した結果、MLS2が140を越えるあたりからトナーの転写効率の低

下が認められることが明らかとなった。本発明の静電荷用現像剤トナーは前記の如く、MLS2で、100～140の範囲で形状を制御することが可能であり、トナーの製造条件を調整することにより、転写効率を高める為に好適なMLS2が100から120程度を実現することができる。従って、本発明のトナーを用いることにより、トナーの高転写効率特性を利用し、クリーニング部材レスを採用した、小型で簡素なプロセスを設計することも可能となったものである。

【0061】本発明のトナーは、通常のトナーと同様に、キャリアと組み合わせることにより、二成分現像剤として適する静電荷用現像剤とすることができる。

【0062】なお二成分現像剤として使用する場合におけるキャリアとしては、鉄粉、ガラスビーズ、フェライト粉、ニッケル粉、マグネタイト粉、あるいはそれらの表面に樹脂コーティングを施したもの、あるいは樹脂と帯電制御剤等を磁性材料と練りこみ粉砕、分級を行い得られた樹脂分散型キャリアを用いることができる。ここでトナーと組み合わせて用いられるキャリアとしては、前記の如き無機粒子の表面に樹脂コーティングを施した、樹脂被覆層を有するものが好ましい。

【0063】次に、本発明の画像形成方法について説明する。本発明の画像形成方法は、像担持体上に潜像を形成する工程、該潜像を現像剤を用いて現像する工程及び形成されたトナー像を転写体上に転写する工程を有する画像形成方法において、該現像剤として、結着樹脂と着色剤とワックスとを含むトナーであって、該トナーがワックスを0.1～40重量%含有し、且つ、トナー表面に露出するワックスが1～10重量%であり、該ワックスの数平均分散径が0.1～2μmであるトナーを含有する静電荷用現像剤を用いることを特徴とする。

【0064】ここで、具体例を挙げて、本発明のトナーを用いて設計されるプロセスを説明するが、本発明のトナーを用いる限るにおいてプロセスが何らこれに限定されるものではない。

【0065】図4は、本発明の画像形成方法に好適に用いる画像形成装置10の構成を示す概略図である。

【0066】感光体12は、a-Se、OPC、a-Si、ZnOの様な光導電絶縁質層を持つ感光ドラムもしくはベルトで構成される。なかでもOPCやa-Si感光体が好ましく用いられる。本具体例では、潜像を形成する工程における帯電工程では、コロナ帯電器14を用い、感光体とは非接触型の方式を用いている。この他の方式としては、ローラや磁気ブラシを用いた接触型のものも用いることができる。帯電後に露光装置15を経た潜像は現像器へと搬送される。本態様は、フルカラー機であり、現像器16c、16m、16y、16bに、それぞれシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの現像剤が導入される。現像方式は、磁気ブラシ現像方式であっても非磁性一成分現像方式であっても良い。中間転写体

(11)

特開平10-207116

20

19

18はパイプ状の導電性心金18bに、電気抵抗値を制御した弾性体層18aを設けてなる。さらに必要により図に示す如き脱着可能なクリーニング手段20を設ける。中間転写体18上のトナー画像は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写帯電器22により印可され、転写材24の表面に転写される。トナー画像が形成された転写材24は、最後にハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ロール（熱定着ロール）26と押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ロール28の間を通過することによってトナー像が転写材22に定着される。【0067】このような簡易な装置を用いた場合でも、本発明のオイルレス定着性と転写性とを両立しうるトナーを用いることにより、高い画質の画像を形成することができる。

10

\*

感光体  
ROS  
プロセス速度  
潜像電位  
現像ロール（第1～第4現像器共通）  
マグネット固定、スリーブ回転、マグネット磁束密度=500G（スリーブ上）、スリーブ径=φ25、スリーブ回転速度=300mm/s  
感光体と現像ロール（第1～第4現像器共通）の間隔  
現像剤層厚規制部材と現像ロールとの間隔（第1～第4現像器共通）

OPC（φ84）  
LED（400dpi）  
160mm/s  
背景部=-550V、画像部=-150V  
0.5mm  
0.5mm

現像バイアス（第1～第4現像器共通）

DC成分=-500V、AC成分=1.5kVp-p（8kHz）

転写条件 コロトロン転写（ワイヤ径=85μm）

定着条件 フッソロール、オイル供給無し

評価環境：常温常湿（23℃、50%RH）及び高温高湿（23℃、50%RH）

（画質評価法）

画像濃度：カラー反射濃度計（Color reflection-densitometer X-RITE 404A）

色調再現性：OHPシートに画像を作像し、以下の波長で各色の透過率を測定した。透過率の測定装置は、分光光度計U-3210（日立製作所製）を用いた。

シアン-----480nm

マゼンタ-----680nm

イエロー-----580nm

定着画像強度評価：普通紙上に作像し、以下の基準で判断した。

良好-----ロール温度180℃で定着した画像をしごいてトナーの剥離無し

劣る-----画像をしごくときトナーの剥離あり（2）

転写効率評価

感光体から中間転写体への転写効率1の測定には、感光体上のトナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像※

1. ポリエステル樹脂R-1（詳細を下記表1に記載）：

50部

\*【0068】

【実施例】以下に実施例および比較例をもって本発明を具体的に説明する。ただし下記の実施例および比較例によって本発明が限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「部」は「重量部」を意味する。

【現像剤の評価方法】

（1）トナー現像性及び定着性評価

画像出力評価装置は、Aカラー635（富士ゼロックス社製）を改造した装置を用いた。図4に画像出力評価装置の概略を示す。とくにオイルレス定着性の評価に対しては、熱定着ロールにオイルを供給せずに画像評価を行った。

【0069】具体的な実験条件は以下。

※をカラー反射濃度計で測定する。次に、再度トナー像を作製し、トナー像を中間転写体へ転写し同様に粘着テープで採取しその画像濃度を測定した。転写効率は以下の如く算出する。

【0070】転写効率1=（中間転写体から採取したトナー画像濃度）／（感光体から採取したトナー画像濃度）

同様に中間転写体から転写材への転写効率は以下のごとく算出される。

【0071】転写効率2=（転写材から採取したトナー画像濃度）／（中間転写体から採取したトナー画像濃度）

最終転写効率は以下のように算出される。

【0072】

最終転写効率=転写効率1×転写効率2

40 （3）トナー熱ブロッキング評価

トナー5gを45℃、50%RHのチャンバーに17時間放置した。室温にもとした後、トナー2gを目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させた。メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、重量比を算出した。この数値をトナー熱ブロッキング指数とした。

（実施例1）

（A）顔料分散液の作製

以下の手順で顔料分散液を調整した。

【0073】



(12)

特開平10-207116

21

22

(Tg: 63℃, 軟化点: 102℃, 重量平均分子量: 9000)

2. 銅フタロシアニン顔料:

50部

(CIピグメントブルー15:3, シアニンブルー4933M

:大日精化社製)

3. 酢酸エチル

100部

【0074】

\* \* 【表1】

原材料モノマー	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6
ポリオキシプロピレン(2,2)- 2,2ビス-(4-ヒドロキシフェ ニル)プロパン	100重量部	100重量部	100重量部	100重量部	100重量部	100重量部
テレフタル酸	100重量部	80重量部	80重量部	90重量部	95重量部	90重量部
イソフタル酸		20重量部				
無水マレイン酸			20重量部			
無水トリメリット酸				10重量部		
ドデセニルコハク酸					5重量部	
エチレングリコール						10重量部
ジブチル錫オキサイド(触媒)	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部	0.1重量部
ガラス転移温度(℃)	63	65	68	69	59	61

【0075】上記材料組成の分散液に、ガラスビーズを  
加えサンドミル分散機に装着した。分散容器回りを冷却  
しながら、高速攪拌モードで3時間分散し顔料濃度10  
重量%濃度の顔料分散液を調整した。

※ (B) 微粒子化ワックスの作製

以下の手順で微粒子化ワックスの分散液を調整した。

【0076】

1. パラフィンワックス:

15部

(融点: 85℃, 融解潜熱: 193mJ/mg)

2. トルエン

85部

上記材料を攪拌羽根を装着し、容器回りに熱媒を循環さ  
せる機能を持った分散機に投入した。毎分83回転で攪  
拌しながら徐々に温度を上げてゆき、最後に100℃に  
保ったまま3時間攪拌した。次に攪拌を続けながら毎分  
約2℃の割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックス  
を析出させた。レーザ回折/散乱粒度分布測定装置LA  
-700(堀場製作所)を用いてワックスの平均粒度を  
測定すると約1.02μmであった。このワックス分散  
液を高圧乳化機(APV GAULIN HOMOGEE★

30★NIZER 15MR型)を用い、圧力500kg/cm<sup>2</sup>  
で再度分散を行った。同様にワックス粒度を測定し  
たところ0.81μmであった。作製した微粒子化ワッ  
クス分散液は、ワックスの重量濃度が15重量%濃度  
になるように酢酸エチルで希釈した。

(C) 油相の作製

以下の手順でトナー油相を調整した。

【0077】

1. ポリエステル樹脂R-1(表1に記載):

85部

(Tg: 63℃, 軟化点: 102℃, 重量平均分子量: 9000)

2. 顔料分散液:(顔料濃度10重量%)

50部

3. 微粒子化ワックスの分散液:(ワックス濃度15重量%)

33部

4. 酢酸エチル

32部

上記材料組成の油相をポリエステル樹脂が十分に溶解す  
ることを確認したのち調整した。上記油相を、ホモキ  
サー(エースホモジナイザー、日本精機社製)に投入  
し、毎分15000回転で二分間攪拌し、均一な油相を☆

☆調整した。

(D) 水相の作製

以下の手順で水相を調整した。

【0078】

1. 炭酸カルシウム:(平均粒径0.03μm)

60部

2. 純水

40部

上記材料をボールミルで4日間攪拌した。上述したレー

50 ザ回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作



(13)

特開平10-207116

23

24

所)を用いて炭酸カルシウムの平均粒度を測定すると約\* \* 0.08  $\mu$ mであった。一方、

1. カルボキシメチルセルロース(セロゲンBSH:第一工業製薬) 2部
2. 純水 98部

を溶解させ、同じく水相とした。

※トナーの作製方法として、以下の材料を調整した。

(E)トナー製造方法

※ 【0079】

1. 油相(C): 60部
2. 炭酸カルシウム水溶液(D): 10部
3. カルボキシメチルセルロース水溶液(D): 30部

上記材料をコロイドミル(日本精機社製)に投入し、ギャップ間隔1.5mm、毎分8000回転で20分間乳

化をおこなった。次に上記乳化物を、ロータリーエボレータに投入、室温30mmHgの減圧下で3時間脱溶媒を行った。その後12N塩酸をpH2になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後、10Nの水酸化ナトリウムをpH10になるまで加え、さらに超音波洗浄槽中で攪拌機で攪拌しながら一時間攪拌を継続した。さらに遠心沈降を行い、その上澄みを三回交換して洗浄した後、乾燥してトナーを取り出した。コールターカウンターTA-II型(コールター社製)を用い測定したトナーの体積平均粒度は7.8  $\mu$ m、粒度分布の指標であるGSD(Geometric Standard

★ Di-vision: 体積平均粒度である、d84/d16のルートを求めたもの)は1.22、形状係数MLS2は1.07であった。また、トナー中のワックス含有量を、MAC社製熱分析装置DSC3110を用いて、示差熱分析(DSC)測定を行い、ワックスの吸熱ピーク面積より求めたところ含有量は4.8重量%であった。

【0080】さらに、着色剤をC.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントレッド57、カーボンブラック(#4000、三菱化成社製)に変え、同様の方法でイエロートナー、マゼンタトナー、ブラックトナーを得た。各色トナーの物性を下記表2に示す。

【0081】

【表2】

	体積平均 粒度 ( $\mu$ m)	GSD	MLS2	炭酸 ワックス量 (重量%)	ワックス分 散性 ( $\mu$ m)
シアントナー	7.8	1.22	107	7.1	1.2
イエロートナー	7.8	1.26	108	5.6	0.8
マゼンタトナー	7.1	1.23	108	4.3	1.1
ブラックトナー	7.0	1.23	107	6.2	0.9

【0082】(F)現像剤の調整と実機での評価

(E)で作製したトナーにシリカ(R972:日本アエロジル社製)を0.5重量部ヘンシェルミキサーを用いて添加した。このトナーにキャリアコアとしてF300(パウダーテック社)にメチルメタクリレート(0.5重量部、ニーダでコートしたキャリアを作製し、トナー重量濃度で8%になるように調整し現像剤とした。各色の現像剤は-15~-20  $\mu$ C/gの帯電量を持っていた。感光体12から中間転写体18への各色の転写効率は98~99%であり、中間転写体18から転写材24への転写効率は98~99%であり、総合的に96~9

30.8%の高い転写効率を示した。得られた画像は高解像度の良好なものであり、転写材へのオフセットも無かった。

【0083】さらに、30000枚連続の複写を行ったが30000枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。また、高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。各色トナーの画像ホットオフセット温度、定着強度、OHP透光率、トナー熱保存性指数を下記表3に示す。

【0084】

【表3】

(14)

特開平10-207116

25

26

	オフセット温度 (°C) (判定)	電圧変動係数 (しごき法)	OHの透光性 (%)	鉛ブロッキング 指数(%) (判定)
シアントナー	190 (○)	問題なし	89	5.3 (○)
イエローナー	200 (○)	問題なし	90	4.9 (○)
マゼンタナー	190 (○)	問題なし	89	9.1 (○)
ブラックナー	200 (○)	問題なし	.	3.9 (○)

判断基準:  
 オフセット温度 150°C未満...X、150°C以上、180°C未満...△、180°C以上...○  
 鉛ブロッキング指数 5%未満...○、5%以上、10%未満...△、10%以上...X

【0085】(実施例2～実施例6)実施例1に記載のポリエステル樹脂R-1を、表1に記載のモノマー種を持つポリエステルR-2からR-6に変更し、さらに表4に記載の顔料とワックスを用いた以外はすべて実施例1と同様にしてトナーを作製した。さらに実施例1と同様に評価した結果の一覧を表4に示す。また、トナー中\*

\*のワックス含有量はそれぞれ4.7、4.9、4.6、4.7、4.5重量%であった。

(実施例7)

(A)以下の手順で顔料分散液を調整した。

【0086】

1. スチレン-n-ブチルアクリレート樹脂: 50部  
(共重合比70:30、T<sub>g</sub>:65°C、重量平均分子量:200000)
2. C. I. ピグメントブルー15:3(大日精化社製) 50部
3. 酢酸エチル 100部

上記材料組成の分散液に、ガラスビーズを加えサンドミル分散機に装着した。分散容器回りを冷却しながら、高速攪拌モードで3時間分散し顔料濃度10重量%濃度の顔料分散液を調整した。

※(B)以下の手順で微粒子化ワックスの分散液を調整した。

【0087】

1. パラフィンワックス: 15部  
(融点:85°C、融解潜熱:193mJ/mg)
2. トルエン 85部

上記材料を攪拌羽根を装着し、容器回りに熱媒を循環させる機能を持った分散機に投入した。毎分83回転で攪拌しながら徐々に温度を上げてゆき、最後に100°Cに保ったまま3時間攪拌した。次に攪拌を続けながら毎分約2°Cの割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックスを析出させた。レーザ回折/散乱粒度分布測定装置LA★

★-700(堀場製作所)を用いてワックスの平均粒度を測定すると約0.85μmであった。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの重量濃度が15重量%濃度になるように酢酸エチルで希釈した。

(C)以下の手順でトナー油相を調整した。

【0088】

1. スチレン-n-ブチルアクリレート樹脂: 85部  
(共重合比70:30、T<sub>g</sub>:65°C、重量平均分子量:200000)
2. 顔料分散液:(顔料濃度10重量%) 50部
3. 微粒子化ワックスの分散液:(ワックス濃度15重量%) 33部
4. 酢酸エチル 22部
5. 3,5-ジ-n-ブチルのアルミニウム塩 10部

上記材料組成の油相をポリエステル樹脂が十分に溶解することを確認したのち調整した。上記油相を、ホモミキサー(エースホモジナイザー、日本精機社製)に投入し、毎分15000回転で二分間攪拌し、均一な油相を☆

☆調整した。

(D)以下の手順で水相を調整した。

【0089】

1. リン酸三カルシウム:(平均粒径0.09μm) 60部
2. 純水 40部

上記材料をボールミルで4日間攪拌した。上述したレーザ回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作所)を用いてリン酸三カルシウムの平均粒度を測定すると約0.09μmであった。一方、ポリビニルアルコール(重合度2000)の2重量%の水溶液を別途調整した。

(E)トナーの作製方法として、以下の材料を調整した。

50 た。

(15)

特開平10-207116

27

28

【0090】

1. (C)の手順で作製した油相： 60部
2. (D)の手順で作製した炭酸カルシウム水溶液： 10部
3. (D)の手順で作製したポリビニルアルコール水溶液： 30部

上記材料をコロイドミル（日本精機社製）に投入し、ギャップ間隔1.5mm、毎分8000回転で20分間乳化をおこなった。次に上記乳化物を、ロータリーエバポレータに投入、室温30mmHgの減圧下で3時間脱溶媒を行った。その後12N塩酸をpH2になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後遠心沈降を行い、その上澄みを三回交換して洗浄した後、乾燥してトナーを取り出した。トナーの平均粒度は8.5 $\mu$ m、GCDは、1.20非常に良好であった。また、トナー中のワックス含有量は5.0重量%であった。画像のホットオフセット温度は200℃と充分高く、定着強度も良好であった。トナー熱保存性指数は \*

スチレン単量体	165部
n-ブチルアクリレート単量体	35部
C. 1. ピグメントブルー15:3	14部
負電荷制御剤（ジアルキルサリチル酸化合物）	2部
パラフィンワックス（融点：85℃、平均粒度0.85 $\mu$ m）	15部

上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）10重量部を添加した重合性単量体組成物（油相成分）を前記水系分散媒中に投入した。

【0092】液温80℃で時間攪拌を継続した。重合終了後、スラリーを冷却し、希塩酸を添加して分散安定剤を除去せしめ、乾燥後、平均粒度7.5 $\mu$ mのトナーを得た。表面ワックス量は1.2重量%、形状係数MLS2は108であった。また、トナー中のワックス含有量は6.3重量%であった。画像のホットオフセット温度※

1. ポリエステル樹脂R-1（表1記載）： 45部  
(Tg:63℃、軟化点:102℃、重量平均分子量:9000)
2. 銅フタロシアニン顔料： 50部  
(C1ピグメントブルー15:3、シアニンプール4933M；大日精化社製)
3. 酢酸エチル 100部
4. 帯電制御剤：（サリチル酸の置換化合物） 5部

上記材料組成の分散液に、ガラスビーズを加えサンドミル分散機に装荷した。分散容器回りを冷却しながら、高速攪拌モードで3時間分散し顔料濃度10重量%濃度の顔料分散液を調整した。上記分散液を使用する以外はすべて実施例1と同様にして粒子を作製した。トナーの平均粒度は7.0 $\mu$ m、GSDは1.30であった。また、トナー中のワックス含有量は4.8重量%であった。これを実施例1と同様に外添剤を加えトナーを得た。トナーを図4に記載した現像機を、図5に記載した非磁性一成分現像機に変更した以外はすべて同様にし、画像評価を実施した。

【0094】図5は、本実施例に使用した非磁性一成分

\* 4. 5%と非常に良好であった。実施例1同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。得られた画像は高解像度の良好なものであり、さらに、30000枚連続の複写を行ったが30000枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。また、高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。表4に結果を示す。（実施例8）高速攪拌装置TKホモミキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ内にイオン交換水710重量部と炭酸カルシウム（ルミナス：丸尾カルシウム社製）を60重量部を含む水分散性媒体を調整した。【0091】一方、分散質系としては、

※は180℃、定着強度も良好であった。OHP透過率は81%であった。実施例1同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。得られた画像は高解像度の良好なものであり、さらに、30000枚連続の複写を行ったが30000枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。また、高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。表4に結果を示す。

（実施例9）以下の手順で顔料分散液を調整した。

【0093】

現像機の構成を示す概略図である。この非磁性一成分現像機30においては、トナーはトナー溜め32に保持されており、供給ロール34と現像ロール36との摩擦力によって、トナーの層が現像ロール36上に形成される。該トナー層は規制ブレード38によって所望の厚みに調整され、図示されない感光体へ供給されるものである。

【0095】この方式により、画像形成を行った結果、感光体12から中間転写体18への各色の転写効率は98~99%であり、中間転写体18から転写材24への転写効率は98~99%であり、総合的に96~98%の高い転写効率をしめした。得られた画像は高解像度の

(16)

特開平10-207116

29

良好なものであり、転写材へのオフセットもの無かった。さらに、5000枚連続の複写を行ったが5000枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。

(比較例1) 実施例1で用いたワックスとしてポリプロピレンワックス(融点140℃、融解潜熱: 290mJ/mg)を用いた以外はすべて実施例1と同様にしてトナーを作製した。ワックスの平均粒度を測定すると約3.9μmであった。トナーの平均粒度は8.3μm、GSDは1.35であった。また、トナー中のワックス含有量は4.7重量%であった。画像のホットオフセット温度は145℃で発生し、オイルレス定着性は不十分\*

1. ポリエステル樹脂R-1:

(Tg: 65℃、軟化点: 102℃、重量平均分子量: 9000)

2. 銅フタロシアニン顔料:

(シアニンプール4933M: 大日精化社製)

3. パラフィンワックス:

(融点: 85℃、融解潜熱: 193mJ/mg)

画像のホットオフセットは温度190℃で発生し、オイルレス定着性は充分であったが、トナー熱保存性指数は19%とたいへん悪かった。OHP画像は、中間調が暗い画像であった。実施例1同様に現像剤を調整し、実機での評価を行った。感光体12から中間転写体18への転写効率は85~87%であり、中間転写体18から転写材24への転写効率は90%であり総合的に、76~78%と低かった。連続評価をすると、1000枚程度からカブリが発生し、画像品位が悪くなった。その後ますますカブリが悪化し、5000枚では機械内の汚れがひどかった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはますます悪化した。表4に結果を示す。

(比較例3) パラフィンワックスの添加量を1重量部に変える以外は比較例2と同様にして粉砕法により不定形のトナーを作製した。MLS2は153、表面ワックス量は4.8重量%であった。また、トナー中のワックス含有量は0.8重量%であった。オイルレス定着性は充分であったが、トナー熱保存性指数は16%とたいへん悪かった。実施例1同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。感光体12から中間転写体18への転写効率は87~89%であり、中間転写体18から転写材24への転写効率は90%であり総合的に、78~80%と低かった。連続評価をすると、1000枚程度からカブリが発生し、画像品位が悪くなった。その後ますますカブリが悪化し、5000枚では機械内の汚れがひどかった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れは

30

\*であった。トナー熱保存性指数は8.4%であった。実施例1同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。OHP画像は、中間調が暗い画像であった。得られた画像は高解像度の良好なものであり、さらに、3000枚連続の複写を行ったが3000枚後の画像は初期にくらべやや低下した。表4に結果を示す。

(比較例2) 以下の材料を溶融混練法を用い混練し、粉砕後分級し、7.8μm、GSDは1.30のトナーを得た。MLS2は152、表面ワックス量は5.4重量%であった。また、トナー中のワックス含有量は4.9重量%であった。

[0096]

90部

5部

5部

ますます悪化した。表4に結果を示す。

(比較例4) パラフィンワックスの添加量を15重量部に変える以外は比較例2と同様にして粉砕法により不定形のトナーを作製した。MLS2は153、表面ワックス量は5.9重量%であった。また、トナー中のワックス含有量は14.5重量%であった。トナー熱保存性指数は25%とたいへん悪く、画像も転写ムラが非常に多いものしか得られなかった。連続評価を500枚で感光体への融着が多数発生した。表4に結果を示す。

(比較例5) 実施例1における油相材料(C)に多価イソシアネート(タケネートD110N、竹田薬品工業社製)を2.5部とシリルイソシアネート(S1310、松本交商社製)を2.5部を加えた以外はすべて実施例1と同様な油相材料(C)を作製した。油相材料(C)を実施例1の(E)に記載と同様にトナー化し、トナー表面にポリウレアのシェル付層を設けたカプセルトナーを作製した。MLS2は110、表面ワックス量は0.5重量%であった。また、トナー中のワックス含有量は4.4重量%であった。

[0097] オイルレス定着性を評価した結果、オフセット開始温度は145℃と不十分であった。OHP透過率は78%と低く、実施例1同様に現像剤を調整し作製した画像は、表面光沢が低い、低品位なものであった。表4に結果を示す。

[0098]

[表4]

特開平10-207116

(17)

31

32

実施例	材料	ワックス				トナー単位				スプレッド 温度 (°C)	乾燥 温度 (°C)	乾燥 時間 (分)	30000 倍率の 画像 (μm)	透過電 圧下の 画像
		材料	質量 (g)	体積 (cm <sup>3</sup> )	体積平均 径(μm)	体積平均 径(μm)	体積平均 径(μm)	体積平均 径(μm)	体積平均 径(μm)					
実施例1	ポリエチレン 樹脂A-1	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例2	ポリエチレン 樹脂A-2	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例3	ポリエチレン 樹脂A-3	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例4	ポリエチレン 樹脂A-4	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例5	ポリエチレン 樹脂A-5	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例6	ポリエチレン 樹脂A-6	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例7	ポリエチレン 樹脂A-7	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例8	ポリエチレン 樹脂A-8	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例9	ポリエチレン 樹脂A-9	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例10	ポリエチレン 樹脂A-10	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例11	ポリエチレン 樹脂A-11	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例12	ポリエチレン 樹脂A-12	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例13	ポリエチレン 樹脂A-13	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例14	ポリエチレン 樹脂A-14	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例15	ポリエチレン 樹脂A-15	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例16	ポリエチレン 樹脂A-16	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例17	ポリエチレン 樹脂A-17	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例18	ポリエチレン 樹脂A-18	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例19	ポリエチレン 樹脂A-19	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好
実施例20	ポリエチレン 樹脂A-20	パラフィン	100	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	140°C	140°C	10	良好	良好

ワックス  
パラフィン  
ポリエチレン  
樹脂A-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20

【0099】前記各実施例より明らかなように、本発明のトナーは、オイルレス定着性が十分であり、トナーの融着やフィルミングが発生しにくい。また感光体や中間転写体からトナー粒子を高転写率で転写でき、鮮明なフルカラー画像を得る事ができた。また透明性にすぐれたカラーOHP画像を得る場合にも好適なものであることがわかった。さらに、実施例9より、本発明のトナーによれば、現像方式を変更しても同様に、鮮明なフルカラー画像を得られることがわかった。

(実施例10)

(A) ワックス分散液の作製

以下の手順で顔料分散液を調整した。

【0100】パラフィンワックス(融点89°C)30部と酢酸エチル250部とを加熱溶解させ、耐圧容器中で700kg/cm<sup>2</sup>の高圧状態に加圧した後、噴出させ

てワックスの酢酸エチル分散液を得た。ワックスの平均分散径は、レーザー回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作所製)で測定したところ、0.7μmで、5μm以上の個数は0.5%だった。ワックス分散液中のワックス形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ(図4)、90%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が0.9μm、横の長さの平均が0.6μmで、5μm以上の粒子は見られなかった。測定は、SEM写真でワックス粒子20個の平均から求めた。

(B) 油相の作製

ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、コハク酸誘導体からなるポリエステル樹脂(Tg64°C、Tm102°C、重量平均分子量9000)100重量部、C-1ビ

(18)

特開平10-207116

33

グメントブルー15:3を4重量部、酢酸エチル80重量部をボールミルで10時間分散後、ワックスの酢酸エチル分散液36重量部を加え、均一になるまでよく攪拌して、油相成分を調製した。

#### (C) 水相の作製

炭酸カルシウム60重量部、水40重量部をボールミルで10時間分散後、炭酸カルシウム分散液7重量部とセロゲンBS-H（第一工業製薬製）の2%水溶液100重量部をクッキングミキサーMX-915C（松下電器製）にいて、5分間混合して、水相液を作製した。

#### (D) トナー製造方法

この水相液に、油相液100重量部を加えて、クッキングミキサーで6分間混合後、40℃の湯浴中で加熱して、溶媒除去した。6N塩酸を100重量部加えて、炭酸カルシウムを除去した後、水洗、乾燥して平均粒子径7.1μmの固形トナーを得た。SEM写真をみると形状がほぼ球形をしていた。トナー中のワックス形状を確認するために、トナーをトルエンに溶解し、ろ過した不溶分の形状を分散液中のワックス形状の測定と同様にSEM写真で観察したところ、85%が薄片状で平均厚さ0.41μm、縦の長さの平均が1.0μm、横の長さの平均が0.7μmであった。トナー断面の透過型電子顕微鏡（TEM）写真では、ワックスはトナー内部に多く分散し、トナー粒子表面へのワックス露出量は4%であった。また、トナー中のワックス含有量は3.1重量%であった。

#### (E) 現像剤の調整と実機での評価

トナー100重量部にシリカR972（日本アエロジル社製）1重量部をサンプルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA-color935（富士ゼロックス社製）で、定着ヒューザーオイルなしで画像形成し評価を行い、評価した結果を表5に示した。評価方法は以下の通りで、画質は、初期及び1000枚コピー後の色調、画像濃度、かぶりの有無、紙およびOHPとの定着性を目視で判定した。オフセットは、初期および1000枚コピー後の定着ロールへのトナーの付着の有無を目視で確認した。OHPの光透過性は、OHPにべたの画像を定着後、着色剤の吸収のない波長の光透過率を測定した。トナー中のワックス量は、トナー断面のTEM写真からランダムに選んだ10個の水平方向径の平均値から求めた。保存性は、トナーを50℃下に3時間放置後の凝集の有無を調べた。転写性は、紙への転写直後の感光体表面に残留したトナーの有無を目視で確認して判定した。

（実施例11）マイクロクリスタリンワックス（融点84℃）30重量部をトルエン250重量部に加熱溶解させた後、耐圧容器中で500kg/cm<sup>2</sup>の高圧状態に圧力をかけた後、噴出させてワックスの酢酸エチル分散液を得た。ワックスの平均分散径は、レーザー回折/散乱粒度分布測定装置LA-700（堀場製作所製）で測

34

定したところ、0.9μmで、5μm以上の個数は1.2%だった。ワックス分散液中のワックス形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、85%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が1.0μm、横の長さの平均が0.5μmで、5μm以上の粒子個数は5%であった。

【0101】ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、コハク酸誘導体からなるポリエステル樹脂（Tg64℃、Tm102℃、重量平均分子量9000）100重量部、C.I.ピグメントレッド57を3重量部、酢酸エチル100重量部をサンドミルで5時間分散後、ワックスの酢酸エチル分散液36重量部を加え、均一になるまでよく攪拌して、油相成分を調製した。

【0102】炭酸カルシウム60重量部、水40重量部をボールミルで10時間分散後、炭酸カルシウム分散液6重量部とセロゲンBS-H（第一工業製薬製）の2%水溶液100重量部をクッキングミキサーMX-915C（松下電器製）にいて、5分間混合して、水相液を作製した。この水相液に、油相液50重量部を加えて、クッキングミキサーで6分間混合後、70℃の湯浴中で加熱して、溶媒除去した。6N塩酸を100重量部加えて、炭酸カルシウムを除去した後、水洗、乾燥して平均粒子径6.1μmの固形トナーを得た。SEM写真をみると形状がほぼ球形をしている。ワックス分散液中のワックス形状を確認するためにSEM写真で観察したところ、85%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が1.0μm、横の長さの平均が0.7μmであった。トナー断面の透過型電子顕微鏡（TEM）写真では、ワックスはトナー内部に多く分散し、トナー粒子表面へのワックス露出量は5%であった。また、トナー中のワックス含有量は3.0重量%であった。

【0103】トナー100重量部にシリカR972（日本アエロジル社製）1重量部をサンプルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA-color935（富士ゼロックス社製）で、定着ヒューザーオイルなしで実施例10と同様に評価を行い、評価した結果を表5に示した。

（実施例12）フィッシュアトロボシュワックス（融点98℃）30重量部をトルエン250重量部に加熱溶解させた後、耐圧容器中で700kg/cm<sup>2</sup>の高圧状態に圧力をかけた後、噴出させてワックスのトルエン分散液を得た。ワックスの平均分散径は0.8μmで、5μm以上の個数は2%だった（レーザー回折/散乱粒度分布測定装置LA-700（堀場製作所製）で測定）。ワックス分散液中のワックス形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、90%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が0.9μm、横の長さの平均が0.6μmで、5μm以上の粒子個数は5%であった。



(19)

特開平10-207116

35

36

【0104】スチレン-*n*-ブチルアクリレート80:20(重量平均分子量:200000)の共重合樹脂100重量部、C.I.ピグメントイエロー17を6重量部、トルエン1000重量部をサンドミルで5時間分散後、ワックスのトルエン分散液72重量部を加え、均一になるまでよく攪拌して、油相成分を調製した。

【0105】炭酸カルシウム60重量部、水40重量部をボールミルで10時間分散後、炭酸カルシウム分散液6重量部とセロゲンBS-H(第一工業製薬製)の2%水溶液100重量部を卓上コロイドミル(日本精機製作所製)にいれて、5000rpmで5分間混合して、水相液を作製する。この水相液に、油相液50重量部を加えて、8000rpmで20分間混合後、25℃の水浴中で減圧下、溶媒除去した。6N塩酸を100重量部加えて、炭酸カルシウムを除去した後、水洗、乾燥して平均粒子径7.4μmの固形トナーを得た。SEM写真をみると形状がほぼ球形をしていた。ワックス分散液中のワックス形状をSEM写真で観察したところ、85%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が1.0μm、横の長さの平均が0.6μmで、5μm以上の粒子個数は5%であった。トナー断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真では、ワックスはトナー内部に多く分散し、トナー粒子表面へのワックス露出量は3%であった。また、トナー中のワックス含有量は3.0重量%であった。

【0106】トナー100重量部にシリカR972(日本エアロジル社製)1重量部をサンプルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA-color935(富士ゼロックス社製)で、定着ヒューザーオイルなしで実施例10と同様に評価を行い、評価した結果を表5に示した。

(実施例13)パラフィンワックス(融点89℃)30重量部を酢酸エチル250重量部に加熱溶解させた後、耐圧容器中で700kg/cm<sup>2</sup>の高圧状態に圧力をかけた後、噴出させてワックスの酢酸エチル分散液を得た。ワックスの平均分散径は0.8μmで、5μm以上の個数は2%だった(レーザー回折/散乱粒度分布測定装置LA-700(堀場製作所製)で測定)。ワックス分散液中のワックス形状を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、90%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が0.9μm、横の長さの平均が0.6μmで、5μm以上の粒子個数は5%であった。

【0107】スチレン-*n*-ブチルアクリレート80:20(重量平均分子量:200000)の共重合樹脂100重量部、カーボンブラックを5重量部、酢酸エチル1000重量部をサンドミルで5時間分散後、ワックスの酢酸エチル分散液42重量部を加え、均一になるまでよく攪拌して、油相成分を調製した。

【0108】炭酸カルシウム60重量部、水40重量部をボールミルで10時間分散後、炭酸カルシウム分散液

6重量部とセロゲンBS-H(第一工業製薬製)の2%水溶液100重量部を卓上コロイドミル(日本精機製作所製)にいれて、5000rpmで5分間混合して、水相液を作製した。この水相液に、油相液50重量部を加えて、8000rpmで20分間混合後、25℃の水浴中で減圧下、溶媒除去した。6N塩酸を100重量部加えて、炭酸カルシウムを除去した後、水洗、乾燥して平均粒子径7.4μmの固形トナーを得た。SEM写真をみると形状がほぼ球形をしている。ワックス分散液中のワックス形状をSEM写真で観察したところ、89%が薄片状で平均厚さ0.3μm、縦の長さの平均が1.0μm、横の長さの平均が0.6μmで、5μm以上の粒子個数は5%であった。トナー断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真では、ワックスはトナー内部に多く分散し、トナー粒子表面へのワックス露出量は7%であった。また、トナー中のワックス含有量は3.3重量%であった。

【0109】トナー100重量部にシリカR972(日本エアロジル社製)1重量部をサンプルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA-color935(富士ゼロックス社製)で、定着ヒューザーオイルなしで実施例10と同様に評価を行い、評価した結果を表5に示した。

(比較例6)スチレン-*n*-ブチルアクリレート80:20(重量平均分子量:200000)の共重合樹脂と100重量部、C.I.ピグメントレッド57を3重量部、パラフィンワックス(融点89℃)3重量部を加え、混練機で混練粉碎後、分級して平均粒子径7.8μmの固形トナーを得た。ワックス形状をSEM写真で観察したところ、95%がほぼ球状で平均均粒子径0.9μmであり、5μm以上の粒子は観察されなかった。トナー断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真では、ワックスは、トナー粒子表面に一部露出していた。ESCAで求めた表面ワックス量は32%であった。また、トナー中のワックス含有量は2.8重量%であった。

【0110】トナー100重量部にシリカR972(日本エアロジル社製)1重量部をサンプルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA-color935(富士ゼロックス社製)で、定着ヒューザーオイルなしで実施例10と同様に評価を行い、評価した結果を表5に示した。

(比較例7)比較例6のワックスの3重量部を15重量部に換えたほかは、比較例2と同様にして、平均粒子径8.1μmの固形トナーを得た。ワックス形状をSEM写真で観察したところ、90%がほぼ球状で平均1.0μmであり、5μm以上の粒子は観察されなかった。トナー断面の透過型電子顕微鏡(TEM)写真では、ワックスは、トナー粒子表面に一部露出していた。ESCAで求めた表面ワックス量は46%であった。また、トナー中のワックス含有量は12.5重量%であった。

(20)

特開平10-207116

37

38

【0111】トナー100重量部にシリカR972（日本エアロシル社製）1重量部をサンブルミルで1分間混合したシリカ外添トナーをA・color935（富士ゼロックス社製）で、定着ヒューザーオイルなしで実施\*

\*例10と同様に評価を行い、評価した結果を表5に示した。

【0112】

【表5】

	画 質		オフセット		OHPの 光透過性	保存性	転写性	表 面 ワックス量
	初期	1000枚 コピー後	初期	1000枚 コピー後				
実施例10	良好	良好	無	無	92%	良好	良好	4%
実施例11	良好	良好	無	無	90%	良好	良好	5%
実施例12	良好	良好	無	無	89%	良好	良好	3%
実施例13	良好	良好	無	無	93%	良好	良好	7%
比較例6	良好	不良	無	有	90%	少し 凝集	やや 不良	32%
比較例7	良好	不良	無	無	80%	少し 凝集	やや 不良	46%

【0113】これらの実施例、比較例から明らかなように薄片状のワックスを分散してなるトナーは保存性、転写性とも良好であり、一方、比較例のトナーは1000枚コピー後は画質の低下が見られた。

【0114】

【発明の効果】本発明の静電潜像現像剤用トナー及びこのトナーを含有する静電潜像現像剤は、定着システムにオイルを供給する必要がなく、オイルレス定着性とワックスを用いたトナーの粉体特性、フィルミング性、さらにはカラー画像で必要となる高転写性を高い次元で両立させるという効果を奏し、安価な複写機あるいはプリンターを設計するに利点となる。また、本発明のトナーの製造方法によれば、優れた特性を有するこの新規なトナーを簡易な方法で製造することができ、本発明の画像形成方法によれば、画像品位が高く、OHP透過画像の良好な画像を形成し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】 ワックス粒子の縦、横方向及び厚さ方向のを示すワックス粒子モデル図をである。

【図2】 所定の圧力以上において隙間が空き、混合液を噴出するワックス微分散装置を示す概略断面図である。

【図3】 微細な開口部（ノズル）を有するワックス微

分散装置を示す概略断面図である。

【図4】 実施例1の画像形成方法に用いた画像形成装置の構成を示す概略図である。

【図5】 実施例9の画像形成方法に用いた非磁性一成分現像機の構成を示す概略図である。

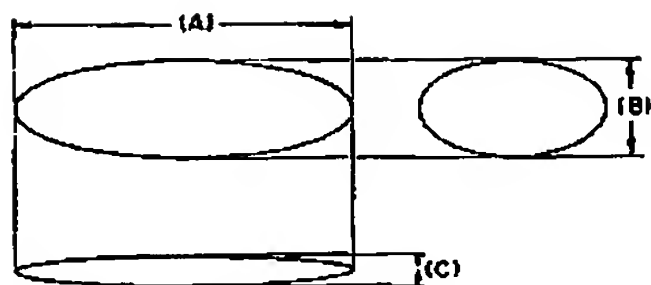
【符号の説明】

- 10 画像形成装置
- 12 感光体（静電潜像担持体）
- 14 帯電器
- 15 露光装置
- 16 c、16 m、16 y、16 b 四色現像器
- 18 中間転写体
- 20 クリーニング手段
- 22 転写帯電器
- 24 転写材
- 26 熱定着ロール（加熱ロール）
- 28 加圧ロール
- 30 非磁性一成分現像機
- 32 トナー溜め
- 34 供給ロール
- 36 現像ロール
- 38 規制ブレード
- 40、48 ワックス微分散装置

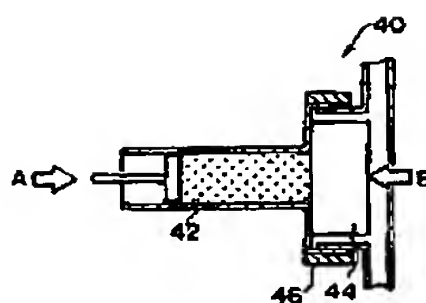
(21)

特開平10-207116

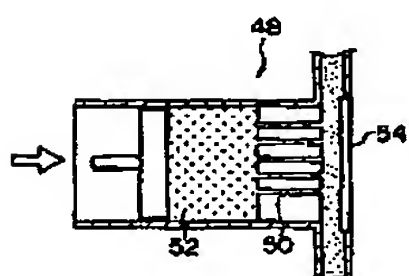
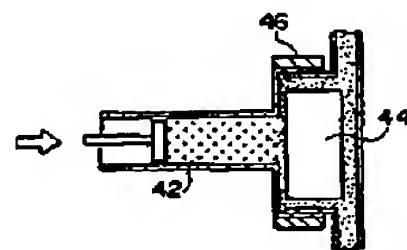
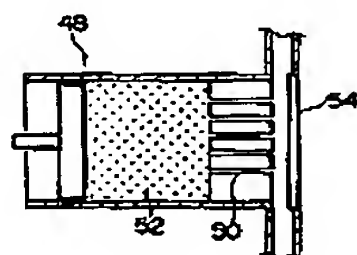
【図1】



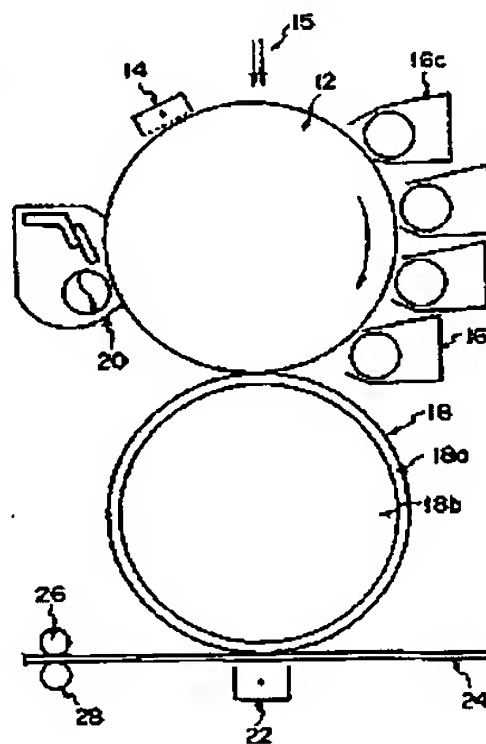
【図2】



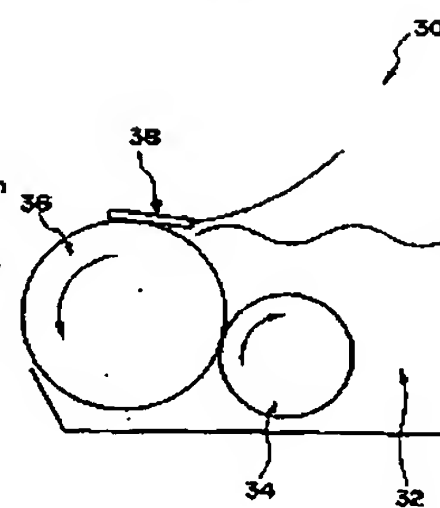
【図3】



【図4】



【図5】



(22)

特開平10-207116

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 勇  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内